

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 270 831
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87116112.1

(51) Int. Cl. 4: C08F 299/00, C09D 3/00

(22) Anmeldetag: 02.11.87

(30) Priorität: 04.12.86 DE 3641436

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.06.88 Patentblatt 88/24(54) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE(71) Anmelder: Schmalbach-Lubeca AG
Schmalbachstrasse 1
D-3300 Braunschweig(DE)(72) Erfinder: Bolte, Georg, Dr.
Klosterhof 15
D-3303 Vechelde(DE)
Erfinder: Hinterwaldner, Rudolf
Dachsberg 19
D-8019 Moosach-Altenburg über Grafing(DE)(74) Vertreter: von Flüner, Alexander, Dr. et al
Patentanwälte v. Flüner, Ebbinghaus, Finck
Mariahilfplatz 2 & 3
D-8000 München 90(DE)

(54) Lösungsmittelfreie, monomerarme bzw. -freie, polymerisierbare Schmelzmasse, Verfahren zu deren Herstellung und Verarbeitung.

(57) Gegenstand der Erfindung sind lösungsmittelfreie, monomerarme bzw. -freie, polymerisierbare Schmelzmassen zum korrosionsbeständigen, abrasionsfesten und/oder zur Ausbildung eines Schutzfilms mit Barriereeigenschaften auf flächigen Substraten und Formkörpern aus Metall, Kunststoff, Cellulose-Materialien und/oder anorganischen Materialien, insbesondere solche für Verpackungszwecke, bestehend aus

A) einem oder mehreren polymerisierbaren, hydroxylhaltigen Polymeren mit einem mittleren Molekulargewicht (\bar{M}_w) zwischen 1.000 und 500.000 und einer Glasübergangstemperatur (T_g) $\geq +20^\circ\text{C}$ und/oder

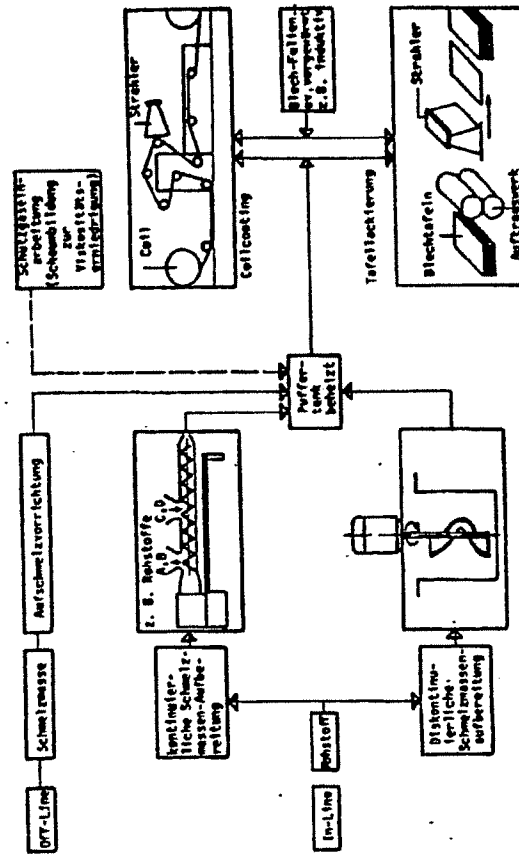
B) einem oder mehreren polymerisierbaren, linearen unverzweigten und/oder verzweigten Polyestern und/oder deren Copolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht (\bar{M}_w) zwischen 800 und 50.000 und einer Glasübergangstemperatur (T_g) $\geq -50^\circ\text{C}$ und/oder

C) einem polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigte Gruppen tragenden Oligomer aus Acryl-, Methacryl-, Ether-, Ester-, Urethan-, Amid-, Imid-, Epoxid-, Siloxan-, Phenol-, Novolak- und/oder Mercaptoverbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht (\bar{M}_w) von 400 bis 10.000 und

D) gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen, Verfahren zur Herstellung dieser Schmelzmassen sowie Verfahren zur Verarbeitung und Aufbringung der Schmelzmassen auf flächige Substrate und/oder Formkörper. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Polymerisieren bzw. Härten der Schmelzmasse.

EP 0 270 831 A2

Fig. 1



87116112.1

V. F O N E R E B B I N G H A U S F I N C K
P A T E N T A N W Ä L T E E U R O P E A N P A T E N T A T T O R N E Y S

MARIAHILFPLATZ 2 & 3, MÜNCHEN 90

POSTADRESSE: POSTFACH 95 01 60, D-8000 MÜNCHEN 95

SCHMALBACH LUBECA AG

EPAA-35501.1

2. November 1987


LÖSUNGSMITTELFREIE, MONOMERARME BZW. -FREIE,
POLYMERISIERBARE SCHMELZMASSE, VERFAHREN ZU
DEREN HERSTELLUNG UND VERARBEITUNG

Gegenstand der Erfindung ist eine lösungsmittelfreie,
5 monomerarme bzw. monomerfreie, polymerisierbare und strahlenhärtbare Schmelzmasse zum Beschichten von flächigen Substraten und/oder Formkörpern aus Metall, Kunststoff und/oder Cellulose-Material und/oder anorganischen Materialien und ein Verfahren zu deren Herstellung. Die erfindungsgemäße Schmelzmasse ist im besonderen zum korrosionsbeständigen und abrasionsfesten Ausrüsten von flächigen Packmittelsubstraten, vorzugsweise für die Lebensmittel- und Pharmazieverpackung, geeignet. Aber auch für
10 andere Einsatzgebiete sind die mit den erfindungsgemäßen Schmelzmassen ausgerüsteten Substrate einsetzbar, wie z.B. für den Karosseriebau, Bauwesen und dergleichen.
15

Das korrosionsbeständige und abrasionsfeste Ausrüsten von flächigen Substraten aus Metall, Kunststoff und Cellulose-Materialien ist in der Technik eine bekannte und
20 werkstoffbedingte Notwendigkeit, damit Gegenstände gegen Umwelteinflüsse geschützt und die Lebensdauer verlängert werden. Der Schutz gegen Korrosion hat einen hohen Stellenwert in der Volkswirtschaft. Bei Packmitteln, insbesondere für den Nahrungsmittel- und Pharmaziebereich werden an die Korrosionsschutzmittelausrüstungen zusätzlich
25 hohe Anforderungen gestellt. Sie müssen gegen die Füllgüter chemisch und physikalisch inert sein und dürfen keine toxischen, geschmacks- und geruchsbeeinflussenden Stoffe abgeben. Um dieses Ziel nach dem heutigen Stand
30 der Technik zu erreichen, sind für die korrosionsbeständige und abrasionsfeste Ausrüstung von flächigen Substraten

ten überwiegend noch Lösungsmittelhaltige Beschichtungsmassen und Lacke im Einsatz. Bei dieser Produktgruppe sind die Lösungsmittel wichtige Hilfsstoffe, um die aus Polymeren und Harzen bestehenden Korrosionsschutzmittel
5 in einen verarbeitungsfähigen Zustand zu bringen, weil die Rohstoffe überwiegend als feste Stoffe vorliegen. Der flüssige Aggregatzustand hat aber noch eine weitere essentielle Funktion und zwar die Benetzung auf den zu schützenden Substratoberflächen. Denn die Benetzung ist
10 für die Haftung (Adhäsion) eine wichtige Voraussetzung.

Die dazu notwendigen Lösungsmittel können aliphatischer und aromatischer Art, wie z.B. Ester, Ketone, Toluol, Xylol u.dgl. sein. Nach der Applikation und dem Abbinden sind sie aus den Korrosionsschutzmitteln zu entfernen bzw. müssen ausgetrieben werden. Diese freigesetzten
15 Lösungsmittel wurden vor Jahren noch an die Umwelt abgegeben. Durch die fortschreitende Emissionsgesetzgebung ist dies nur noch in sehr beschränktem Umfang möglich. Deshalb wurden in den letzten Jahren verstärkt Recyclingprozesse zur Lösungsmittelrückgewinnung vorgeschlagen.
20 Obwohl diese Rückgewinnungsanlagen einen relativ hohen Nutzungsgrad besitzen und Lösungsmittel bis zu 95 % in der Praxis rückgewinnbar sind, sind solche Prozesse sehr kostenintensiv in Investition und Betrieb. Sie haben aber
25 zusätzlich den Nachteil, daß die lösungsmittelhaltige Abluft zusätzlich noch einer Nachverbrennung zugeführt werden muß, um den gesetzlichen Vorschriften der TA-Luft zu genügen. Ein weiteres Problem beim Recycling der Lösungsmittel ist darin gegeben, daß sie vielfach als Gemisch aus zwei oder mehreren Lösern vorliegen und deshalb nicht universell für neue Beschichtungsmassen und
30



Lacke einsetzbar sind. Auch haben die zurückgewonnenen Lösungsmittel und deren Gemische keine unbeschränkte Wiedereinsetzbarkeit. d.h. nach einigen Recyclingprozessen müssen sie einer Beseitigung, z.B. durch Verbrennen, zu-
5 geführt werden. Insgesamt kann gesagt werden, daß diese Manipulationen technisch und wirtschaftlich sehr aufwendig sind und praktisch keinen 100%igen Wirkungsgrad sicherstellen.

Eine partielle Verbesserung brachten Korrosionsschutzmittel auf wäßriger Dispersionsbasis und solche mit einem
10 höheren Festkörpergehalt. Bei den wäßrigen Korrosionsschutzmitteln zeigte sich jedoch, daß in vielen industriellen Einsatzgebieten auf organische Lösungsmittel vielfach nicht gänzlich verzichtet werden kann. Somit bestand
15 das Problem einer Lösungsmittelrückgewinnung weiterhin. Dies trifft vor allem u.a. auch auf die Elektrotauchlackierung zu, wo wäßrige Dispersionslacke mit Lösungsmittelgehalten bis zu 20 % - bezogen auf Fertigware - einzusetzen sind.

20 In jüngster Zeit sind auch lösungsmittelfreie Beschichtungsmassen und Lacke bekannt geworden. Hierbei handelt es sich um sog. "Ein- und Mehrtopf"-Systeme. Während die Eintopfssysteme applikationsgerecht sind und u.a. mit der Luftfeuchtigkeit reaktiviert werden und vernetzen, muß
25 bei den Zwei- und Mehrtopfsystemen zuerst durch homogenes Mischen ein gebrauchsfertiges Produkt hergestellt werden. Da diese applikationsgerechten Korrosionsschutzmittel dann eine sog. Topfzeit besitzen, während dieser sie verarbeitbar sind, haben sie für industrielle Einsätze
30 eine Reihe von Nachteilen, die nicht immer durch Misch- und Dosiervorrichtungen kompensierbar sind. Da sie ferner

als lösungsmittelfreie Korrosionsschutzmittel ebenfalls in einem flüssigen Aggregatzustand vorliegen müssen, bestehen ihre einzelnen reaktiven Bestandteile aus relativ niedermolekularen Verbindungen. Diese niedermolekularen Verbindungen, auch als reaktive Verdünner bekannt, sind vielfach nicht nur physiologisch bedenklich, sondern besitzen charakteristische, intensive, negative Geschmacks- und Geruchsnoten. Der erzielbare Vernetzungsgrad liegt oftmals nur bei ≤ 90 %, so daß sie u.a. zum Ausrüsten von Packstoffen für Lebensmittel und Pharmazeutika nicht eingesetzt werden können. Aber auch im technischen Bereich kann ein zu niedriger Vernetzungsgrad zu Problemen, vor allem in der Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen, führen. Insgesamt haben die reaktiven Verdünner den Nachteil, dann wenn Reste davon, auch im ppm-Bereich, nicht einvernetzt werden, sie die Haftung (Adhäsion) an der Grenzfläche negativ beeinflussen, weil sie wie Lösungsmittel vagabundieren können.

Um nun die Aushärtung bzw. das Vernetzen bei hohen Fertigungsgeschwindigkeiten zu beschleunigen, sind in jüngster Zeit auch polymerisierbare Beschichtungsmassen und Lacke bekannt geworden, die mittels ionisierender Strahlen, insbesondere Elektronenstrahlen, und UV-Strahlen, härtbar sind.

Damit Beschichtungsmassen und Lacke unter UV-Strahlen härtbar werden, müssen ihnen sog. Photoinitiatoren und evtl. Synergisten zugesetzt werden. Diese photosensitiven Additive verbleiben aber nach der Härtung in der Korrosionsschutzschicht und kontaminieren sowohl beim Stapeln als auch beim Kontakt mit Füllgütern die Umwelt und

sind deshalb für die Lebensmittel- und Pharmazeutika-Verpackung nicht geeignet, weil sie als physiologisch bedenklich einzustufen sind. Beim Härten mit ionisierenden Strahlen sind solche Kontaminierungsprobleme durch photosensitive Additive und Synergisten nicht gegeben. Die nach dem heutigen Stand der Technik bekannten strahlenhärtbaren Beschichtungsmassen und Lacke haben aber insgesamt noch einen weiteren großen Nachteil, weil sie aus Verarbeitungsgründen einen relativ hohen Anteil von acrylgruppenhaltigen Monomeren als reaktive Verdünner enthalten müssen, damit sie applizierbar sind. Diese Acrylmonomere können mehr oder weniger physiologisch bedenklich sein. Einige davon werden auch als toxisch eingestuft. Einer der größten Nachteile jedoch ist die geschmacks- und geruchsbeeinflussende Komponente gegenüber der Umwelt, den Füllgütern, insbesondere im Lebensmittel- und Pharmabereich, die durch einen Restmonomergehalt, auch bei sehr niedrigen ppm-Werten, verursacht wird.

Die vorstehend beschriebenen Korrosionsschutzmittel machen es in Zukunft entweder aus wirtschaftlicher oder technischer Sicht dem Fachmann schwer, unter umweltfreundlichen und guten arbeitshygienischen Bedingungen korrosionsbeständige Ausrüstungen vorzunehmen, weil der Stand der Technik keine Lösungen anbietet, die allen diesen Forderungen gerecht werden. Gerade im Gebiet der Packmittel für Lebensmittel und Pharmaka werden hohe Anforderungen gestellt, wie allein aus den Empfehlungen des Bundesgesundheitsamtes (BGA) "Kunststoffe im Lebensmittelverkehr" oder aus den gesetzlichen Bestimmungen der Food and Drug Administration (FDA) sowie den einzelnen Umweltgesetzen zu entnehmen ist. Ein zusätzliches Problem können auch die in konventionellen Korrosionsschutz-

- mitteln notwendigen Additive darstellen, wie in Gächter/
Müller "Kunststoff-Additive" 2. Ausgabe, Hanser-Verlag
München, 1983, im Kapitel 18 "Gewerbe- und lebensmittel-
hygienische Aspekte von Kunststoff-Additiven" beschrieben
5 ist. Diese Problematik wird besonders aus dem Aufsatz
von Piringer et al. zum Thema "Der Einfluß von Restlöse-
mitteln und monomeren Acrylaten aus Verpackungen auf die
sensorischen Eigenschaften von Lebensmitteln", Verpak-
kungsrundschau, Heft 8/1986, S. 53 - 58, verdeutlicht,
10 weil gerade die Restlösemittel und die Acrylmonomere ei-
nen besonderen Einfluß in sensorischer Hinsicht auf Le-
bensmittelfüllgüter haben. An den aufgezeigten relativen
Schwellenwerten von inerten Lösemitteln, Acrylaten und
Methacrylaten, hinsichtlich Geruch und Geschmack wird
15 demonstrativ aufgezeigt, daß beim Einsatz solcher nie-
dermolekularer Verbindungen diese problembehaftet blei-
ben. So liegt der relative Geruchsschwellenwert z.B.
bei n-Butylacrylat bei 0,002 und bei 2-Ethyl-hexylmeth-
acrylat bei 0,02 mg/kg.
- 20 Des weiteren kann gesagt werden, daß die Bewertung der
gesetzlichen Maßnahmen und Auflagen in Umwelt, Gewerbe-
und Lebenshygiene und dgl. in der europäischen Gemein-
schaft wie im nordamerikanischen Markt und Japan weit-
gehendst identisch sind, wenn von Nuancen in den Durch-
25 führungsbestimmungen abgesehen wird. Zusammenfassende
und vergleichende Darstellungen sind u.a. von Keener,
R.L., Plamondon, J.E. und West, A.S. "Recent Develop-
ments in the Regulation of Industrial Chemicals in the
United States and Europe", Vortrag RADCURE EUROPE'85,
30 Basel/Schweiz, Veranstalter: AFP/SME, Dearborn, Mich.
48121, USA und in dem Buch Ronald Brickman et al. "Con-
trolling Chemicals: The Politics of Regulation in Europe

and the United States "Cornell University Press, Ithaca, NY, 1985, publiziert worden.

- Konventionelle Lacke und Anstrichmittel auf unterschiedlicher Polymerbasis und in Lösungsmittel gelöst, sind in der Literatur sehr umfangreich beschrieben, wie z.B. H. Kittel "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen", Bd. 4, 5 und 7, Verlag W.A. Colomb Verlagsgesellschaft mbH, Berlin und Oberschwandorf, und deshalb muß dieser Stand der Technik nicht besonders gewürdigt werden.
- 10 Das korrosionsbeständige und abrasionsfeste Ausrüsten von flächigen Substraten und/oder Formkörpern insbesondere von Metallen und Cellulose-Materialien mit Beschichtungsmitteln, die frei von inerten Lösungsmitteln sind, ist ebenfalls in der industriellen Praxis hinreichend be-
- 15 kannt. Hierzu wurden Beschichtungsmittel eingesetzt, bei denen die Rückgratpolymere in reaktiven Verdünnern gelöst oder die Basisprodukte in einem solchen flüssigen Aggregatzustand vorliegen, daß sie applizierbar sind. Wenngleich diese reaktiven Verdünner und/oder andere
- 20 flüssige Coreaktanten durch Härten bzw. Vernetzen in die Polymermatrix integriert werden, bleiben immer noch freie Reste in Abhängigkeit des Vernetzungsgrades übrig. Diese nicht eingebauten Reste lassen sich vielfach auch nicht durch zusätzliche und produktverteuernde
- 25 Reinigungsprozesse entfernen oder auf ein Maß reduzieren, daß sie den gesetzlichen Bestimmungen entsprechen. Da sie zusätzlich physiologisch bedenklich sein können, sind solche Korrosionsschutzmittel nur beschränkt ein-
- 30 satzfähig, wobei der Lebensmittel- und Pharmakabereich völlig auszuschließen ist. Dies schon zusätzlich allein dadurch, daß das Füllgut sensorisch, d.h. geschmacklich

- und geruchlich beeinflusst wird. Durch Einbrennen und/oder Nachhärtungen lassen sich zwar ebenfalls qualitative Verbesserungen bei nicht thermosensiblen Substraten erzielen, die aber oftmals nicht ausreichen, um den geforderten Mindeststandard zu erreichen. Hinzu kommen die zusätzlichen Kostenbelastungen für Endprodukte durch solche Nachbehandlungsmaßnahmen. Deshalb war man bemüht, über die Strahlenhärtung bessere und wirtschaftlichere Lösungen zu erarbeiten, die gleichzeitig auch noch die Wirtschaftlichkeit sicherstellen. Wegen des unter wirtschaftlichen Bedingungen nicht erzielbaren Mindestvernetzungsgrades - wie bereits vorstehend erwähnt - konnte mit diesen strahlenhärtbaren Beschichtungsmitteln nicht der erhoffte Durchbruch erzielt werden. So werden in der europäischen Patentanmeldung O 157 396 strahlenhärtbare Überzüge für Stahlbleche beschrieben, die nach ihrer Aushärtung mit Strahlen verformbar sind. Da sie aber bei Raumtemperatur verarbeitet werden, besitzen sie einen relativ hohen Gehalt an reaktiven Verdünnern bzw. niedermolekularen Acrylmonomeren. Abgesehen von einem relativ hohen Gehalt an Restmonomeren, den diese strahlengehärteten Beschichtungsmassen aufweisen, ist auch deren Verformbarkeit eingeschränkt. Denn der Fachmann weiß, daß mit steigendem Gehalt an kurzkettigen, niedermolekularen Monomeren in einer Beschichtungsmatrix die Flexibilität (toughness) und die Sprödigkeit zunehmen. Bei einer Verformung kann dann eine Vielzahl von Haarrissen im Korrosionsschutzfilm entstehen, wodurch die Wirksamkeit erheblich reduziert wird.
- 30 In einer anderen europäischen Patentanmeldung O 184 349 werden strahlenhärtbare, thermoplastische Überzugsmassen für Holz und andere Substrate beschrieben, die aus



- copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Polyestern und thermoplastischen Polymeren bestehen. Um sie als Beschichtungsmassen verarbeiten zu können, sind Monomere bzw. reaktive Verdünner und/oder inerte organische Lösungsmittel notwendig. Damit werden Beschichtungsmittel vorgestellt, die zwar gute Grundeigenschaften liefern können, jedoch mit den Problemen des Verdampfens der inerten Lösungsmittel und denen der Restlösungsmittel- und Monomeregehalten behaftet sind.
- 10 Zum korrosionsbeständigen Ausrüsten sind des weiteren auch sog. Heißschmelzmassen (Hot Melt Coatings) bekannt geworden, die auf der Basis von inerten Harzen, Wachsen, Thermoplasten und/oder Elastomeren aufgebaut sind. Im deutschen Sprachgebrauch wird von der Benutzung des un-
- 15 verbundenen Terminus "heiß" abgeraten (siehe Römpf's Chemie-Lexikon, 8. Aufl., Bd. 3/1983, S. 1763), deshalb wird nachfolgend nur noch von Schmelzmassen gesprochen. Während die mit den Schmelzmassen verwandten Schmelz-
- 20 klebstoffe in vielen Branchen eine hohe Bedeutung erlangt haben, sind die Schmelzmassen relativ bedeutungslos geblieben, wenn von einigen wenigen Einsatzgebieten, wie Korrosionsschutzfilmen, abgesehen wird. Diese Korrosionsschutzfilme entstehen aus einer Schmelztauchmasse, die u.a. aus Celluloseester, Weichmachergemischen und Mine-
- 25 ralölzusätzen besteht, wenn z.B. Werkzeugteile, Maschinenteile, in die heiße Masse eintauchen und man sie anschließend abkühlen läßt. Der sich bildende Film bzw. Überzug kann später rückstandsfrei abgezogen werden.
- 30 Unabhängig davon, ob es sich um Schmelzmassen für Überzugs- oder Klebzwecke handelt, sind die thermoplastischen Basisrohstoffe einschließlich der Harze und Weichmacher

thermosensibel und besonders in Gegenwart von Luftsauerstoff einer thermischen Oxidation ausgesetzt. Dabei werden nicht nur die Produkteigenschaften verändert, sondern es entstehen auch Crackprodukte, die physiologisch bedenklich sind. Diese damit verbundene thermische Problematik wird in der internationalen Fachsprache mit dem Terminus "Heat History" umschrieben. Während bei den Schmelzklebstoffen mit Stabilisatoren und Antioxidantien gearbeitet werden kann, können sie bei den Schmelzmassen nur dann eingesetzt werden, wenn sie im technischen Bereich zum Einsatz gelangen. Auch durch ein Abdecken mit Schutzgasen, wie z.B. Stickstoff (N_2), kann ein thermooxidativer Abbau reduziert werden. Ein weiterer Nachteil der thermoplastischen Schmelzbeschichtungsmassen sind die relativ niedrigen Erweichungspunkte, die vorzugsweise unter $+150^\circ C$, insbesondere unter $+120^\circ C$, liegen. Ein anderer Nachteil ist dadurch gegeben, daß die Rückgratpolymere bereits in ihrem Endzustand als Makromolekül vorliegen und deshalb sehr hohe Verarbeitungstemperaturen von $+180^\circ C$ bis $+270^\circ C$ notwendig sind, um eine ausreichende Benetzung und damit Haftung auf den unterschiedlichen Substratoberflächen zu erzielen. Sicherlich gibt es auch bei niedrigerer Temperatur schmelzende Massen, jedoch besitzen solche keine Wärmestandsfestigkeit und auch die Chemikalienbeständigkeit ist nicht immer ausreichend. Solche Schmelzbeschichtungsmassen sind u.a. in der DE-OS 24 25 395 beschrieben, die auf der Grundlage von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren formuliert sind. Weitere Schmelzmassen sind in der Monographie R. Jordan "Schmelzklebstoffe", Bd. 4a/1985 und Bd. 4b/1986, HINTERWALDNER VERLAG, München, beschrieben. Darunter werden auch Polyesterschmelzmassen aufgeführt, die auf der Basis von linearen Copolyestern aus Terphthal- und/oder Isophthalsäure aufgebaut

sind und von amorph bis kristallin sein können (DE-OS 24 14 287).

Um die mit der "Heat History" verbundenen kritischen Parameter einerseits und die Verbesserung der Endeigenschaften, wie z.B. Wärmestandfestigkeit, andererseits besser in Griff zu bekommen, wurden auch schon reaktive Schmelzmassen vorgeschlagen. Bei diesen Schmelzmassen handelt es sich vorzugsweise um Kleb- und Dichtstoffe, die zwar analog einer Schmelzmasse aus einer Schmelze bei Temperaturen unter $\leq 150^{\circ}\text{C}$, insbesondere $\leq 100^{\circ}\text{C}$, verarbeitet werden und dadurch frühzeitig funktionell handhabbar sind, aber ihre quervernetzende Funktion erst durch die Umgebungsfeuchtigkeit ausgelöst wird. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um feuchtigkeitshärtende Polyurethansysteme.

Die Härtung benötigt in Abhängigkeit der Schichtstärke und Umgebungsfeuchtigkeit zwischen 1 und 96 Stunden. Für eine industrielle Fertigung eine undiskutable Härtungsphase, abgesehen davon, daß unvernetzte Härteranteile migrieren können. Andere reaktive Schmelzmassen sind bis heute weder in der Literatur noch in der Wirtschaft bekannt geworden. Die Gründe sind sicherlich nicht allein in der sog. "Heat History" sondern vielmehr an dem mangelnden Angebot an geeigneten Rohstoffen zu suchen. Um den laufend fortzuschreibenden gesetzlichen Auflagen zur Verbesserung der Umwelt, der Lebensmittel- und Arbeitshygiene und den sensorischen Problemen gerecht zu werden, genügen nicht allein mehr präventive Maßnahmen, weil diese einerseits mit höheren Investitionsaufwänden in Anlagen, Meßgeräten und dgl. und andererseits mit kostenaufwendigen Überwachungen verbunden sind. Deshalb ist es sowohl für eine bessere Ökologie als auch in arbeits- und lebensmittelhygienischer Hinsicht besser, diese be-

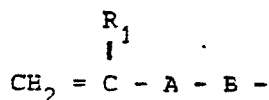
stehenden und die auf uns zukommenden Aufgabenstellungen dadurch zu eliminieren, daß man die Ursachen soweit als möglich beseitigt und dabei noch eine hohe Wirtschaftlichkeit sicherstellt. Ungeachtet dieser zahlreichen Bemühungen ist es bisher nicht gelungen, Schmelzmassen mit Eigenschaften herzustellen, die denen von aus organischen Lösungen aufgetragenen auch nur einigermaßen gleichwertig wären. Da aber korrosionsbeständige Ausrüstungen schon aus volkswirtschaftlichen Gründen in einem öffentlichen Interesse und Notwendigkeit stehen, ist es Aufgabe und Ziel vorliegender Erfindung, für die Zukunft innovative Wege aufzuzeigen, die vorstehende und andere Nachteile beseitigt und zusätzlich für den lebensmittel- und gewerbehygienischen Bereich auch die sensorischen Probleme löst. Diese Probleme werden, wie aus den vorstehenden Ansprüchen ersichtlich, gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind deshalb lösungsmittelfreie, monomerarme bzw. -freie, polymerisierbare Schmelzmassen zum korrosionsbeständigen und abrasionsfesten Ausrüsten von flächigen Substraten und/oder Formkörpern aus Metall, Kunststoff, Cellulose-Materialien und/oder anorganischen Materialien, vorzugsweise zum Herstellen von Formkörpern, insbesondere für Verpackungszwecke, bestehend aus

- a) einem oder mehreren polymerisierbaren, hydroxylhaltigen Polymeren mit einem mittleren Molekulargewicht (\bar{M}_w) zwischen 1.000 und 500.000 und einer Glasübergangstemperatur (T_g) $\geq +20^\circ \text{C}$ und/oder
- b) einem oder mehreren polymerisierbaren, linearen unverzweigten und/oder verzweigten Polyestern und/oder deren Copolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht (\bar{M}_w) zwischen 800 und 50.000 und einer Glasübergangstemperatur (T_g) $\geq -50^\circ \text{C}$ und/oder

- c) einem polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigte Gruppen tragendem Oligomer aus Acryl-, Methacryl-, Ether-, Ester-, Urethan-, Amid-, Imid-, Epoxid-, Siloxan-, Phenol-, Novolak- und/oder Mercaptoverbindungen mit
 5 einem mittleren Molekulargewicht (\bar{M}_w) von 400 bis 10.000 und
 d) gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen.

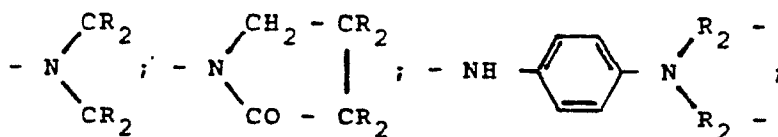
Die erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden polymerisierbaren, hydroxylgruppenhaltigen Polymere A sind ethylenisch
 10 ungesättigte, thermoplastische Polymere mit einem mittleren Molekulargewicht (\bar{M}_w) von 1.000 bis 500.000 vorzugsweise 10.000 bis 300.000, insbesondere 20.000 und 200.000. Die Glasübergangstemperaturen (T_g) dieser Rückgratpolymere liegen $\geq +20^\circ \text{C}$, vorzugsweise $\geq +60^\circ \text{C}$, insbesondere
 15 $\geq +90^\circ \text{C}$. Die Erweichungs- und Schmelzpunkte liegen $\geq +70^\circ \text{C}$, vorzugsweise $\geq +100^\circ \text{C}$. Der Gehalt an polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen beträgt $\geq 0,1 \text{ Gew.}\%$, vorzugsweise $\geq 0,5 \text{ Gew.}\%$. Die ethylenisch ungesättigte Gruppe ist ein organischer Rest der allge-
 20 meinen Formel 1:



worin ist

$\text{R}_1 = \text{H}$, CN oder ein Alkylrest mit 1 - 4 C-Atomen,
 25 $\text{A} = \overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}} - ; - \text{O} - ; - (\text{CH}_2)_{n+1} ; \text{C}_6\text{H}_5 ; \text{C}_6\text{H}_4 ;$

$\text{B} = - \text{O} - ; - \text{N} - \text{R}_2 - ; - \text{N} - \text{R}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{R}_3 - ; - \text{R}_2 - \text{NECO} - ;$
 $- \text{NH} - \text{R}_2 - \text{OH} ; - \text{NH} - \text{R}_2 - \text{COO} - ; - \text{NH} - \text{CO} - \text{R}_2 - ;$
 $- \text{NH} - \text{R}_2 - \text{O} - \text{R}_2 ;$



worin R_1 = endständiges H, unverzweigte und verzweigte Acrylreste, Aralkylreste, cyclische Alkylreste und Acryle mit 1 bis 50 C-Atomen, vorzugsweise 1 - 20,

- 5 R_2 = endständiges H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 50 C-Atomen, - O -; - N - ,
 n = ist eine ganze Zahl von 0 bis 50, vorzugsweise 0 - 10.

Besonders bevorzugt sind als Hydroxylgruppenhaltiges Polymer A ein Cellulosederivat, insbesondere ein Celluloseester und/oder Celluloseether mit einem Gehalt von mindestens 0,1 Gew.-% an reaktiven Acryl- und/oder Methacrylgruppen und einem mittleren Molekulargewicht (\bar{M}_w) zwischen 10.000 und 250.000 und/oder ein Phenol- oder Novolakderivat mit einem Gehalt von \geq 0,1 Gew.-% an reaktiven Acryl- und/oder Methacrylgruppen, mit einem mittleren Molekulargewicht (\bar{M}_w) zwischen 1.000 und 50.000 und einer Glasübergangstemperatur (T_g) \geq +20° C.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Rückgratpolymeren für die erfindungsgemäßen Schmelzmassen sind Polymere und Copolymere aus Stärke und Cellulose, wie z.B. Celluloseester, Celluloseether, Polyvinylalkohole und deren Umwandlungsprodukte an den Hydroxygruppen, partiell verseifte Polyvinylacetate und deren Copolymere, Hydroxyacrylpolymeren und -copolymeren, Polyester und Copolyester, mit einem Mindestgehalt an ethylenisch ungesättigten Gruppen von \geq 0,1, vorzugsweise \geq 0,2, insbesondere \geq 0,5 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen, thermoplastischen, polymerisierbaren Celluloseester und -ether sind Umsetzungsprodukte aus handelsüblichen Celluloseestern und -ethern mit einer Verbindung, die eine der obigen ethylenisch ungesättigten Gruppen trägt. Die handelsüblichen Celluloseester sind unter den Markennamen "CELLIT[®]", "CELLIDOR[®]" erhältlich und dabei handelt es sich vorzugsweise um Formiat-, Acetat-, Propionat-, Butyrat-, Capronat-, Stereatester oder Mischester aus mindestens 2 der dazugehörenden organischen Fettsäuren. Die Celluloseether dagegen können Alkyl-, Aralkyl- und Acryl-, Hydroxyalkyl-, Carboxyalkylether und dgl. sein. Darüber hinaus sind auch Mischether und Mischester geeignet, wenn durch sie den erfindungsgemäßen Schmelzmassen eine spezifische Eigenschaft verliehen wird. Entscheidend ist, daß Celluloseester und -ether mit einer der vorstehend beschriebenen Acrylverbindung umsetzbar sind und einen Schmelzpunkt nach der Umsetzung von $+300^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $+250^{\circ}\text{C}$, insbesondere $+200^{\circ}\text{C}$ aufweisen. Die Herstellung solcher polymerisierbarer, thermoplastischer Celluloseester und -ether ist u.a. in der Europ. Patentanmeldung O 146 277 und im Houben-Weyl "Makromolekulare Stoffe", Teil 2, "Umwandlung von Cellulose und Stärke", 1963, S. 863 - 915, beschrieben. Dort wird bereits auf Versuche hingewiesen, andere Monomere und Polymere auf das Cellulosemolekül aufzupfropfen, um neuartige Kunststoffe (S. 894) zu gewinnen. Das läßt sich z.B. durch Einführung polymerisierbarer Doppelbindungen in das Cellulosemolekül, z.B. Verätherung durch Allylchlorid, oder durch Radikalbildung im Cellulosemolekül, z.B. Ozonisierung oder Bestrahlung der Cellulose, erzielen. Zu den erfindungsgemäß einsetzbaren Cellulosepolymeren gehören auch die Stärkeester organischer Säuren, Alkylether und Aralkylether der Stärke. Die Alkylether der Stärke können

zusätzliche funktionelle Gruppen tragen. Ein typischer Vertreter ist der Stärkeallylether, der mit anderen Allyl- und Vinylverbindungen polymerisiert werden kann, wobei man vernetzte Produkte erhält. Stärkeallylether
5 sind als Lackrohstoffe bekannt und werden aus ihren Lösungen in inerten organischen Lösungsmitteln verarbeitet.

Der Einsatz dieser polymerisierbaren, thermoplastischen Umwandlungsprodukte aus Cellulose und Stärke hat auch
10 einen volkswirtschaftlichen Aspekt. Denn die Cellulose- und Stärkeresourcen sind nicht so limitiert wie die Erdölresourcen auf dieser Welt, aus dem die Coreaktanten stammen, die zur Modifikation der Cellulose- und Stärkeausgangsprodukte benötigt werden. Darüber hinaus sind
15 Cellulose und Stärke Naturprodukte und besitzen deshalb einen umweltfreundlicheren Aspekt.

Weitere geeignete polymerisierbare, thermoplastische, hydroxylgruppenhaltige Rückgratpolymere sind Polyvinylalkohole und die Umwandlungsprodukte, die man über Veretherung, Acetalisierung, Ketalisierung und Veresterung
20 erzielt, und eine polymerisierbare Gruppe nach Formel 1 tragen. Auch über die Umesterung von Polyvinylestern lassen sich Rückgratpolymere herstellen, die u.U. bereits polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Gruppen
25 tragen, wenn hierzu ungesättigte Carbonsäuren, wie z.B. Acrylsäure, Maleinsäure bzw. deren Anhydride, verwendet werden. Solche Verbindungen sind in der DE-AS 10 65 621 beschrieben.

Im Mittelpunkt stehen dabei neben den Acetalen und Butyralen die Alkylvinylether, wie z.B., Ethyl-, n-Butyl-, Isobutyl- und Octylvinylether, die sich u.a. durch energiereiche Strahlen polymerisieren lassen. Derartige Reaktionen werden von J. G. Fee et al. im J. Polymer Sci 33, S. 95 (1958) bereits beschrieben.

Aber auch lichtvernetzende Umsetzungsprodukte von Polyvinylalkohol bzw. anderen Hydroxylgruppen enthaltenden Copolymerisaten mit Maleinsäureanhydrid, p-Aminoziätsäure-ester und dgl., sind aus der Patentliteratur bekannt und u.a. in US-PS 2 811 509 beschrieben.

Weitere besonders geeignete polymerisierbare, theroplastische, hydroxylgruppenhaltige Rückgratpolymere sind Verbindungen aus der Gruppe der Phenole, Novolake und Resorzine, die eine polymerisierbare Gruppe nach Formel 1 tragen. Solche Verbindungen lassen sich u.a. über Bisphenol- und Novolakepoxide (vgl. z.B. H. G. Elias, Makromoleküle, Basel, Heidelberg, 1972, S.707-709) durch Umsetzung mit Acryl- oder Methacrylsäure herstellen. Aber auch Umsetzungen mit

- a) Isocyanatoalkylacrylat oder -methacrylat;
 - b) Addukten aus Di-, Tri- oder Polyisocyanaten oder Isocyanatpräpolymeren mit niedrigem Molekulargewicht mit Hydroxylalkylacrylaten bzw. Hydroxylalkylmethacrylaten;
 - c) Glycidylacrylat oder Glycidylmethacrylat
- führen zu Rückgratpolymeren, die eine polymerisierbare Gruppe nach Formel 1 tragen. Sie besitzen einen Gehalt anpolymerisierbaren Gruppen von $\geq 0,1$ Gew.-%, ein mittleres Molekulargewicht (\bar{M}_w) zwischen 1.000 und 50.000, vorzugsweise 1.000 und 10.000, insbesondere 1.000 bis 5.000

und haben eine Glasübergangstemperatur (T_g) von $\geq +20^\circ \text{ C}$.

Sie entsprechen in ihrer chemischen Struktur u.a. den allgemeinen Formeln 2 bis 4. Darüber hinaus sind auch solche Novolake geeignet, die durch Kondensation von Phenolen mit Acetaldehyd, Acetylen, Vinylether und/oder Furfurol gewonnen wurden und mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe gemäß Formel 1 tragen.

Alle die hier beschriebenen und erfindungsgemäß polymerisierbaren Rückgratpolymere müssen thermoplastische Eigenschaften besitzen, damit sie in den erfindungsgemäßen Schmelzmassen einsetzbar sind. Die Schmelzpunkte liegen dabei $\leq +300^\circ \text{ C}$, vorzugsweise $\leq +250^\circ \text{ C}$, insbesondere $\leq +200^\circ \text{ C}$, und eventuelle Restmonomergehalte aus der Umsetzung mit einem ethylenisch ungesättigten Rest der vorstehenden Formel 1 liegen unter 0,01, vorzugsweise unter 0,001 Gew.-% und sind insbesondere frei von niedermolekularen ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit einem Molgewicht ≤ 500 , vorzugsweise ≤ 800 .

Mit diesen Rückgratpolymeren werden insbesondere die Flexibilität (toughness), die Chemikalien-, Wärme- und Wasserbeständigkeit in den Endigenschaften der gehärteten bzw. vernetzten erfindungsgemäßen Schmelzmassen bestimmt.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Komponenten B werden aus gesättigten, linearen oder verzweigten, thermoplastischen Polyestern und deren Copolymeren hergestellt. Hierbei handelt es sich um Umsetzungsprodukte aus bi- und multifunktionellen Alkoholen, wie z.B. Ethylenglykol, Neopentylglykol, Hexandiol-1,6, Trimethylolpropan, mit aromatischen

Säuren, z.B. Phthal-, Isophthal- und Terephthalsäuren, und gegebenenfalls einem Anteil an einkondensierten aliphatischen Dicarbonsäuren. Diesen Polyestern oder deren Copolymeren werden reaktive, polymerisierbare Gruppen

5 nach Formel 1 aufgepfropft oder bei ihrer Herstellung in das entstehende Molekül mit einkondensiert. Der Gehalt an polymerisierbaren Gruppen liegt $\geq 0,1$, vorzugsweise $\geq 1,0$, insbesondere $\geq 1,5$ Gew.-%. Die mittleren Molekulargewichte liegen zwischen 1.000 und 50.000, vorzugsweise

10 1.000 und 20.000, insbesondere 1.000 und 10.000. Die Glasübergangstemperatur ist $\geq -50^\circ \text{C}$, vorzugsweise $\geq -30^\circ \text{C}$. Die polymerisierbaren Polyester und deren Copolymere können auch eine Hydroxylgruppenzahl zwischen 0,1 und 10 Gew.-% aufweisen. Des weiteren besitzen sie eine Säure-

15 zahl zwischen 0 und 100, vorzugsweise 0,1 bis 50, insbesondere 2 bis 20 mg KOH/pro Polyester bzw. Copolyester. Die im Molekül vorhandenen COOH-Gruppen besitzen die Funktion eines Adhäsionspromotoren, um die Schmelzmassenhaftung auf Metallsubstraten zu verbessern. Der Restmonomergehalt der Komponenten B liegt bei $\leq 0,1$, vorzugsweise

20 $\leq 0,05$, insbesondere $\leq 0,01$ Gew.-%. Die Schmelzpunkte liegen $\leq +250^\circ \text{C}$, vorzugsweise $\leq +200^\circ \text{C}$, insbesondere $\leq +150^\circ \text{C}$. Die Herstellung der Basis-Polyester und -Copolyester ist in der Literatur hinreichend beschrieben,

25 sowie deren Modifikation mit einem Rest der vorstehenden Formel. Siehe hierzu u.a. HOUBEN-WEYL, "Makromolekulare Stoffe", Teil 2: "Polycarbonsäureester", S. 1 - 44, 1963.

Die polymerisierbaren Polyester und deren Copolymere können amorph, teilkristallin oder kristallin sein.

Die bevorzugten Ausgangspolyester sind erfindungsgemäß unvernetzt und weitgehend linear, d.h. aus unverzweigten Hauptketten mit vergleichsweise geringer, durch trifunktionelle Gliederung der Hauptkette bedingter Kettenverzweigung hergestellt, unabhängig davon, wie die Alkylseitenketten über Ester- und/oder Etherbindungen an die Hauptkette zu binden sind. Diese erfindungsgemäßen Polyester haben ganz oder überwiegend eine Art Kammstruktur, in der die Alkylseitenketten in regelmäßiger, statischer Anordnung aus der im wesentlichen linearen und unverzweigten Hauptkette der Polyester herausragen. Als Ausgangsstoffe kommen bekannte aliphatische Di-, Tri- und höhere Polycarbonsäuren, aromatische Di-, Tri- und Polycarbonsäuren, Dihydroxymonocarbonsäuren und Hydroxydicarbonsäuren sowie Mono- und Dialkylester der genannten Di- und höher funktionellen Carbonsäuren, Mono- bzw. Dicarbonsäureester von Diolen und höheren Polyolen bzw. Dimonocarbonsäureester und Mono- bzw. Dialkylester von Mono- bzw. Dialkylether von Diolen und höheren Polyolen sowie die Monocarbonsäuren und Monoalkanole selbst zum Einsatz.

In den bevorzugten Polyestern soll das Molverhältnis von Estersegmenten der Hauptkette zu Seitenketten 1 zu 0,02 bis 2,0, insbesondere 1,0 bis 0,05 bis 1,0 betragen. Die Glasübergangstemperaturen (T_g) dieser Polyester liegen $\leq +50^\circ \text{C}$, vorzugsweise $\leq +20^\circ \text{C}$, insbesondere $\leq +10^\circ \text{C}$. Die Viskositätswerte liegen bei 5 bis 10.000 Pa.s/ 120°C . Bei diesen neuen Polyestern haben die Seitenketten einen besonderen Einfluß auf die Viskosität bzw. Schmelzviskosität. Denn bei nur geringer Temperaturerhöhung erfolgt eine erhebliche Viskositätsreduzierung. Die unerwartete

starke Viskositätsreduzierung bei ansteigender Temperatur ist erfindungsgemäß eine wesentliche Voraussetzung dafür, wie überraschend gefunden wurde, um insbesondere die erfindungsgemäßen monomer- und additivfreien Schmelz-

5 massen für den Lebensmittel- und Pharmabereich herstellen zu können.

Die Funktionalisierung der Polyester mit ethylenisch ungesättigten Gruppen gemäß Formel 1 erfolgt z.B. über Umsetzung von 10 bis 90 % der Hydroxyl- und/oder 10 bis

10 100 % der Carboxylgruppen im Polyester.

Besonders bevorzugt sind also als Polymer B ein hydroxylgruppentrager Basispolyester aus

- a) Hydroxylpolyester mit verzweigter, aus Polyestereinheiten bestehenden Ketten mit Verzweigungen an dritten

15 und höheren polyesterbildenden Funktionen und/oder

- b) Hydroxylpolyester mit über Ester- oder Ethergruppen von dritten oder höheren polyesterbildenden Funktionen gebundenen Alkylseitenketten mit 2 bis 50 C-Atomen, insbesondere 4 bis 36 C-Atomen in der Alkylgruppe mit

20 einem Gehalt von $\geq 0,1$ Gew.-% an reaktiven Acryl- und/oder Methacrylgruppen, mit einem mittleren Molekulargewicht (\bar{M}_w) von 1.000 bis 20.000, insbesondere 1.000 bis 10.000 und einer Glasübergangstemperatur (T_g) $\leq +50^\circ \text{C}$, insbesondere $\leq +20^\circ \text{C}$.

25 Die Komponenten A und B für die erfindungsgemäßen Schmelzmassen können für sich allein und in Kombination untereinander eingesetzt werden. Werden aber die Komponenten A und B in einer Zusammensetzung eingesetzt, so betragen ihre Verhältnisse zueinander 99 : 1 bis 1 : 99, vorzugs-

weise 50 : 50, insbesondere 3 : 35 : 97 bis 65 in Gew.-%. Da die Komponenten A und B auch in sich selbst vernetzen können, spielen die Moläquivalente an reaktivierbaren, polymerisierbaren Gruppen gemäß der Formel 1 eine partielle Rolle. In einer Reihe von Applikationsfällen, insbesondere beim korrosionsbeständigen und abrasionsfesten Ausrüsten von Stahl- der Weißblechen, wird neben einer hohen Flexibilität (toughness) auch eine optimale Metallhaftung gefordert. Diese Forderung gilt im besonderen Maße für solche polymerisierbaren Schmelzmassen, die ohne Additivzusätze zum korrosionsfesten Ausrüsten von Substraten für den Lebensmittel- und Pharmabereich dienen und auf nicht vorbehandelte Oberflächen aufgebracht werden. Analoge Probleme sind auch in technischen Einsatzbereichen gegeben, weil auch hier aus Kostengründen, wie z.B. im Fahrzeugbau, keine Oberflächenvorbehandlung und -entfettung vorgenommen werden kann. Um nun die vorstehenden und andere Forderungen erfüllen zu können, hat sich erfindungsgemäß ergeben, daß vorteilhafterweise die Rückgratpolymere A und B in einer Schmelzmasse vertreten sind, wenn das Rückgratpolymer B nicht allein die vorgegebenen Spezifikationen erfüllen kann. Während man mit den polymerisierbaren, hydroxylgruppenhaltigen Rückgratpolymeren, wie z.B. den Celluloseestern und -ethern, mit einem mittleren Molekulargewicht (\bar{M}_w) von ≥ 20.000 , vorzugsweise ≥ 30.000 , die Flexibilität und die Schlagzähigkeit beeinflussen und steuern kann, sind die polymerisierbaren, linearen unverzweigten und/oder verzweigten Polyester insbesondere die mit einer Säurezahl von ≥ 5 mg KOH/g, für die Metallhaftung und die Schlagfestigkeit verantwortlich. Da diese Aufgabe vorzugsweise nur mit relativ niedermolekularen Polyestern und deren Copolymeren lösbar ist, weil sie in ihrer Schmelze eine relativ niedere Viskosität besitzen, werden vorzugsweise solche mit middle-

ren Molekulargewichten (\bar{M}_w) von 1.000 bis 10.000, insbesondere 2.000 bis 6.000, eingesetzt. Diese niederen Schmelzviskositätswerte der Polyester und deren Copolymeren sind auch aus Gründen einer schnellen, vollflächigen Benetzung notwendig, weil sie neben den ins Molekül eingebauten Adhäsionspromotoren, z.B. Carboxylgruppen, für eine optimale Haftung mit verantwortlich sind. Diese Tatsache gilt insbesondere für Weißblech.

In einzelnen Fällen können die verschiedenen polymerisierbaren Polyester und deren Copolymeren allein oder in Verhältnissen zwischen 99 : 1 und 1 : 99 als polymerisierbare Schmelzmasse eingesetzt werden, wie überraschend gefunden wurde.

Dabei handelt es sich vorzugsweise um Hydroxylgruppen tragende Basispolyester und/oder Copolymere mit mittleren Molekulargewichten von 1.000 bis 20.000, insbesondere 1.000 bis 10.000 aus der Gruppe

- a) Hydroxylpolyester mit verzweigter, aus Polyestereinheiten bestehender Kette mit Verzweigungen an dritten und höheren Polyester bildenden Funktionen und/oder
- b) Hydroxylpolyester mit über Estergruppen oder Ethergruppen von dritten oder höheren Polyester bildenden Funktionen gebundenen Alkylseitenketten mit 2 bis 50 C-Atomen in den Alkylgruppen.

Die Komponenten C sind polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Gruppen tragende Oligomere aus Acryl-, Methacryl-, Ester-, Ether-, Urethan-, Amid-, Imid-, Epoxid-, Siloxan-, Phenol-, Novolak- und/oder Mercaptoverbindungen, die eine oder mehrere reaktive Gruppen

gemäß der Formel 1 tragen. Die bevorzugte reaktive und der Polymerisation zugängliche Gruppe ist eine ungesättigte Vinyl-, insbesondere eine Acrylgruppe. Die Oligomere haben mittlere Molekulargewichte (\bar{M}_w) zwischen 400 und 10.000, vorzugsweise zwischen 800 und 6.000. Sie sind bei Raumtemperatur flüssig bis fest. Einige davon haben eine Art von "teilkristallinen" Eigenschaften, die ein Zeichen für besondere Reinheit sind und eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung besitzen.

- 10 Die Funktion und Aufgabe der Komponente C in einer der erfindungsgemäßen Schmelzmassen ist
- als Quervernetzer
 - als Adhäsionspromotor
 - als Modifikator zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften, z.B. der Schmelz- bzw. der Verarbeitungsviskosität
 - als Modifikator zur Verbesserung der End Eigenschaften der gehärteten Schmelzmassen
 - zur Zähigkeits- bzw. Flexibilitätsvariation
 - 20 - zur Verbesserung der Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse, Chemikalien, Säuren, Salzen u.dgl.
 - zur Verbesserung der Wärme- und Kältebeständigkeit.

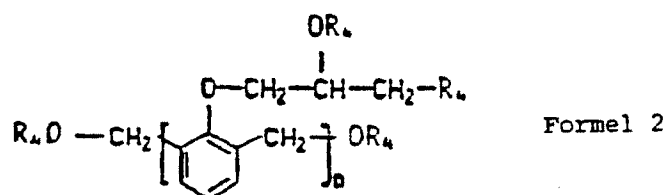
- Beispiele für die Komponente C sind u.a. ethylenisch ungesättigte Gruppen tragende Oligomere, wie z.B. reine
- 25 Acrylate und/oder Methacrylate; Acryl- und/oder Methacrylsäureester; Polyesteracrylate und/oder -methacrylate; Polyetheracrylate und/oder -methacrylate; Epoxidacrylate und/oder -methacrylate; Polyurethanacrylate und/oder -methacrylate ; polyacrylierte und/oder polymethacrylierte
- 30 Polyole; acrylierte und/oder methacrylierte Polytetra-

hydrofurane; acrylierte und/oder methacrylierte Phenole und Novolake und deren Derivate; acrylierte und/oder methacrylierte Polycarbonate; acrylierte und/oder methacrylierte Polyamide; acrylierte und/oder methacrylierte Polyimide; acrylierte und/oder methacrylierte Melaminharze; acrylierte und/oder methacrylierte Polysiloxane; acrylierte und/oder methacrylierte Polysulfide.

Des weiteren können erfindungsgemäß auch Polyester auf Fumar- und/oder Maleinsäurebasis, sowie acrylierte und/oder methacrylierte Diene, wie z.B. Polybutadien, eingesetzt werden. Aber auch fluorkohlenstoffsubstituierte, ethylenisch ungesättigte Gruppen tragende Oligomere, wie z.B. fluorkohlenstoffsubstituierte Polyetherurethanacrylate, sind zum Modifizieren der erfindungsgemäßen Schmelzmasse geeignet.

Besonders geeignet sind acrylierte und/oder methacrylierte Polyesterurethane, wie sie z.B. in der DE-OS 29 14 982 beschrieben sind. Diese acryl- oder methacrylgruppentragenden Polyesterurethane besitzen sehr enge Molekulargewichtsverteilung und infolge ihrer Reinheit und Monomerfreiheit können sie partiell kristallisieren. Die höheren molekularen Typen mit einem Molekulargewicht ≥ 1.200 besitzen bei Raumtemperatur eine wachsartige Struktur und Erweichungs- bzw. Schmelzpunkte $\geq +100^\circ \text{C}$. Mit ihnen lassen sich nicht nur die Schmelzviskositäten erniedrigen, sondern sie können die erfindungsgemäßen Schmelzmassen zusätzlich flexibilisieren.

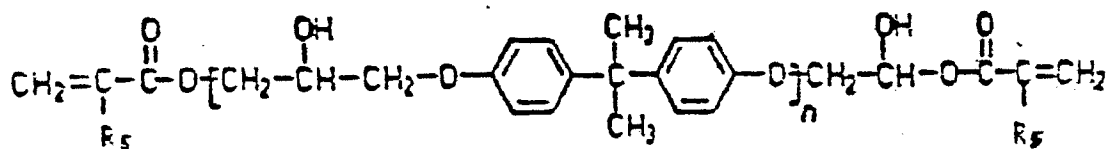
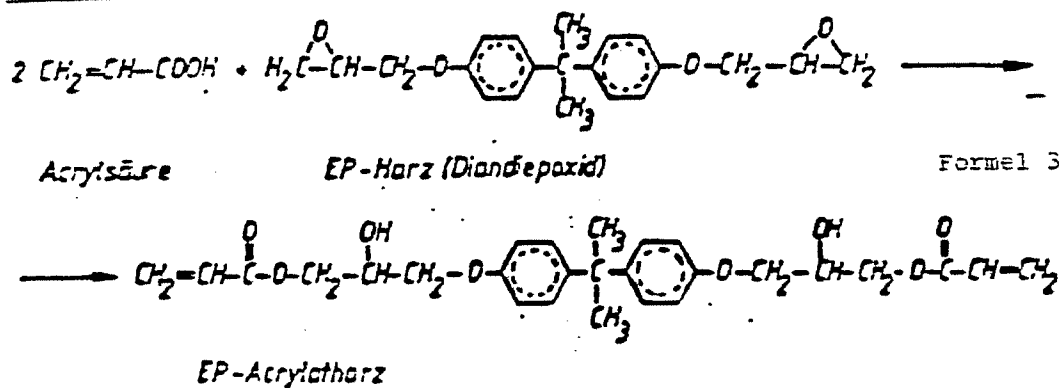
Weitere besonders geeignete Oligomere sind die acrylierten und/oder methacrylierten Phenole, Novolake und deren Derivate der allgemeinen Formeln:



R_4 = endständiges H und/oder ein Rest gemäß Formel 1

n = eine ganze Zahl zwischen 2 und 20

Schema



Formel 4

worin R_5 ein endständiges H und/oder die Bedeutung von

R_1 in Formel 1 hat,

5 n = eine ganze Zahl von 1 bis 2.

Mit diesen phenolgruppenhaltigen Verbindungen können erfindungsgemäß die Wärmestands-, die Sterilisations- und Chemikalienbeständigkeiten der erfindungsgemäßen Schmelzmassen reguliert werden, die vor allem bei den Packmit-
5 teln für den Lebensmittel- und Pharmabereich eine essen-
tielle Rolle spielen.

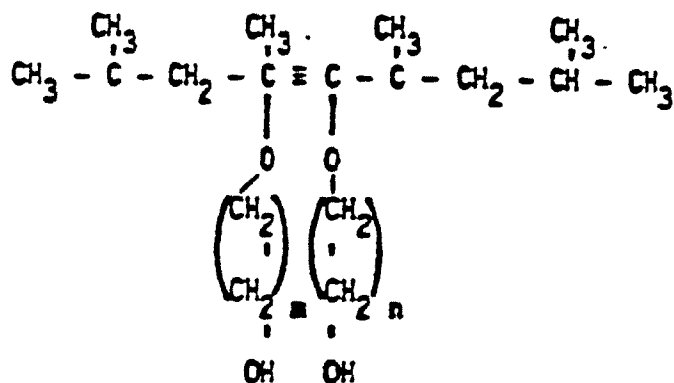
Der Einsatz der Komponenten C ist von den jeweiligen Schmelz- und Verarbeitungstemperaturen der eingesetzten Rückgratpolymere abhängig. Durch ihren Zusatz kann die
10 Schmelz- und Verarbeitungsviskosität der erfindungsgemäßen Schmelzmassen reduziert werden, sofern das Oligomer in diesem Temperaturbereich noch thermostabil ist.

Die Oligomere haben einen Restmonoxerengehalt $\leq 0,5$, vorzugsweise $\leq 0,05$, insbesondere $\leq 0,01$ Gew.-%. Die
15 Verhältnisse zu den Komponenten A und/oder B betragen zwischen 3 : 97, vorzugsweise 50 : 50, insbesondere 20 bis 30 : 80 bis 70 Gew.-%.

Die Komponenten D als bekannte übliche Zusätze sind zunächst einmal Pigmente zu nennen, um den Schmelzmassen
20 ein farbiges Aussehen zu verleihen. Unter dem Terminus "Pigmente" werden ganz allgemein Farbstoffe, farbgebende Verbindungen, Füllstoffe und Extender aller Art verstanden, die den erfindungsgemäßen Schmelzmassen zusätzliche Festkörper liefern und sie auch bedruckbar machen. Gleich-
25 zeitig verleihen sie den Schmelzmassen eine Reihe von spezifischen Eigenschaften.

Beim Einsatz der Pigmente in Schmelzmassen, die später als Korrosionsschutzmittel im Lebensmittel- und Pharma-

- bereich eingesetzt werden, müssen diese den jeweiligen lebensmittelrechtlichen Bestimmungen entsprechen. Die jeweiligen Eigenschaften und Funktionen sind im O. Lückert "Pigment und Füllstoffe", 2. Auflage, 1980, M. u. O. Lückert, Laatzen, zusammengefaßt. Der Gehalt an Pigmenten und Füllstoffen in den erfindungsgemäßen Schmelzmassen kann zwischen 1 und 80, vorzugsweise 10 bis 70, insbesondere 20 bis 60 Gew.-% - bezogen auf die Komponenten A und/oder B - liegen.
- 5
- 10 Für den Einsatz im technischen Bereich können den erfindungsgemäßen Schmelzmassen weitere Additive, wie z.B. Stabilisatoren, Antioxidantien, Verlauf- und Netzmittel zugesetzt werden. Die Additive sind in der Literatur hinreichend beschrieben, so daß auf das vorstehende Buch
- 15 Gächter/Müller "Kunststoff-Additive", 2. Ausgabe, Hanser Verlag, München, 1983, verwiesen werden kann. Die Zusatzmengen liegen im allgemeinen zwischen 0,1 bis 5,0, vorzugsweise 0,1 bis 2,5 Gew.-% bezogen auf die gebrauchsfertige Schmelzmasse.
- 20 Für den Lebensmittel- und Pharmabereich können nur solche Verlaufs- und Netzmittel eingesetzt werden, wenn sie mindestens eine polymerisierbare C-C-Doppel- und/oder Dreifachbindung im Molekül enthalten und damit in die gehärtete Schmelzmassenmatrix chemisch eingebunden
- 25 werden. Als Beispiel für solche Netz- und Verlaufmittel sind u.a. oxyethylierte 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decä-4,7-diol der allgemeinen Formel



Formel 5

m = eine ganze Zahl zwischen 1 und 20,

n = eine ganze Zahl zwischen 1 und 20.

Auch die erfindungsgemäß eingesetzten Silikonacrylate aus der Gruppe der Komponenten C können die Funktion eines Verlaufs-, Netz- und/oder Antischaummittels übernehmen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Herstellung der erfindungsgemäßen Schmelzmassen, insbesondere solcher, die für den Einsatz im Lebensmittel- und Pharmaziebereich bestimmt sind und deshalb keine Additive, wie Stabilisatoren und Antioxidantien, enthalten.

Besonders thermosensibel sind die polymerisierbaren, ungesättigten, ethylengruppentragenden, hydroxylgruppenhaltigen Celluloseester und-ether aus der Gruppe der Komponenten A. Diese Tatsache dürfte u.a. der Grund dafür sein, daß polymerisierbare Celluloseester in der europäischen Patentanmeldung 0 146 277 bei Temperaturen $\geq +120^\circ \text{C}$ und in der europäischen Patentanmeldung

O 184 349 $\leq +80^{\circ}$ C und zusätzlich in inerten Lösungsmitteln umgesetzt werden. Des weiteren können die Celluloseester und -ether einen hohen anhaftenden Luftsauerstoffgehalt aufweisen. Da sie ohnehin als Thermoplaste

5 thermosensibel sind, wird durch die Gegenwart von Luftsauerstoff die thermische Oxidation und damit die Degradation der Cellulosemoleküle begünstigt, wodurch relativ schnell Crackprodukte entstehen. Die Crackprodukte verfärben die Schmelzmassen nicht nur braun bis schwarz,

10 sondern sie können auch physiologisch bedenklich sein. Deshalb hat die Aufbereitung der Rohstoffe zu den erfindungsgemäßen Schmelzmassen nicht nur unter einer Schutzgasatmosphäre zu erfolgen, sondern es hat sich auch als vorteilhaft erwiesen, wie überraschenderweise

15 gefunden wurde, wenn die hydroxylgruppentragenden Rückgratpolymere

- zuvor mit einem Schutzgas gespült bzw. gewaschen werden und/oder
- in einer wäßrigen Suspension, eventuell unter Vakuum,

20 entgast werden, um den Luftsauerstoff zu entfernen.

Bei einer Entgasung in einer wäßrigen Suspension hat in der ersten Phase des Aufschmelzprozesses eine Vortrocknung bei einer Temperatur, die ca. 10° C unter dem Schmelz- bzw. Erweichungspunkt des Rückgratpolymers

25 liegt, zu erfolgen.

Demgegenüber sind im Vergleich die hydroxylgruppenhaltigen Polyvinylalkohol-, Phenol- und Novolakderivate, sowie die Polyester und deren Copolymere lange nicht so thermosensibel und thermooxidationsanfällig. Trotzdem sollte

30 bei ihrer Aufbereitung eine analoge Sorgfalt aufgewendet

werden, um zu polymerisierbaren Schmelzmassen zu gelangen, die frei von Crackprodukten sind. Jedoch kann vielfach auf eine Schutzgaswäsche und/oder eine Vakuum-Entgasung verzichtet werden, weil sie entgast bereit-

5 gestellt werden.

Bevor die hydroxylgruppenhaltigen Rückgratpolymere in die sogenannte Hauptschmelzphase gelangen, werden sie auf ihren Schmelz- bzw. Erweichungspunkt vorgewärmt. Anschließend wird die Temperatur zur schnellen, homogenen Aufschmelzung um +20 bis +60° C über den Schmelz- bzw. Erweichungspunkt gesteigert. Sobald die Schmelze homogen und frei von Stippen ist, werden die Komponenten B und gegebenenfalls C zugesetzt. Die Komponenten sind ebenfalls auf Temperaturen vorgetempert, die mindestens

10 den Schmelz- bzw. Erweichungspunkt der hydroxylgruppenhaltigen Rückgratpolymere entsprechen. Eine tiefere Temperatur würde vor allem bei der kontinuierlichen Aufbereitung zusätzliche Probleme schaffen, wenn durch Abkühlung die Viskosität und damit der Scherwiderstand in

15 der aufzubereitenden Schmelzmasse ansteigt, wodurch eine Degradation eintreten kann. Auch zur Einarbeitung der Komponenten D sind dieselben vorzuwärmen. Beim Einsatz von anorganischen Pigmenten und Füllstoffen können dieselben sogar auf die Aufbereitungstemperatur vorgetempert werden, damit sie sich schnell und problemlos ein-

20 dispergieren lassen. Zum Schluß erfolgt eine Entgasung mittels Vakuum (bis zu 10^{-1} Torr). Die aufbereitete Schmelzmasse kann im in-line-Verfahren gleich zur Weiterverarbeitung gelangen oder im off-line-Verfahren wird

25 schnell abgekühlt und gegebenenfalls in Granulat übergeführt.

30



Um eine thermische Oxidation auszuschließen, wird unter einer Schutzgasatmosphäre aufbereitet. Als Schutzgas sind Stickstoff (N_2), Kohlendioxid (CO_2) und dgl. geeignet.

5 Kontinuierliche Aufbereitung

Die kontinuierliche Aufbereitung der Rohstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schmelzmassen erfolgt in einem Ein- oder Mehrschneckenextruder. Dabei werden die Komponenten A und/oder B - möglichst vorgewärmt - als erste Rohstoffe dem Extruder zugeführt. Die Komponenten B und eventuell Komponenten C werden danach aufgeschmolzen bzw. vorgewärmt und den aufgeschmolzenen Schmelzmassen zugesetzt. Sind darüber hinaus noch Zusätze der Komponenten D erforderlich, so werden diese ebenfalls vorgewärmt und im letzten Mischteil des Extruders eingearbeitet. Die Aufbereitungstemperaturen und -zeiten werden weitestgehend von den Erweichungs- und Schmelzpunkten der eingesetzten Rohstoffe bestimmt. Die Dosierung der einzelnen Rohstoffe oder Gemische/Gemenge aus denselben können bei Feststoffen über Gewicht- und Gravimetrie-Dosiervorrichtungen und bei Flüssigkeiten über Dosierpumpen erfolgen. Der gesamte Prozeß wird vorteilhafterweise über Mikroprozessor gesteuert. Die Mischzeiten sollten jedoch ≤ 10 , vorzugsweise ≤ 5 Minuten liegen, um einen thermischen Abbau auszuschließen. Die Aufbereitung kann gegebenenfalls unter einer Schutzgasatmosphäre erfolgen. Die Aufbereitung der Rohstoffe für die erfindungsgemäßen additiv- und monomerfreien Schmelzmassen für den Lebensmittel- und Pharmabereich sollte grundsätzlich unter Schutzgasatmosphäre in einem kontinuierlich

arbeitenden Extruder erfolgen, um eventuelle thermische Schädigungen äußerst gering zu halten. Um sehr kurze Mischzeiten zu erreichen, sind hierfür die sog. Ko-Kneter besonders geeignet.

- 5 Die homogene, heiße Schmelzmasse kann nach einer eventuell notwendigen Vakuumentgasung entweder
- a) direkt zum Beschichtungs- bzw. Auftragswerk gepumpt oder
 - b) gekühlt und granuliert oder in Fässer abgefüllt
- 10 werden.

Diskontinuierliche Aufbereitung

Eine diskontinuierliche Aufbereitung der Rohstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schmelzmassen kann

- a) in einem Schmelzkneter mit zwei Z-Mischarmen als
- 15 Mischwerkzeug und einer Austragsschnecke und
- b) für nieder- bis mittelviskose Produkte in einer Schmelzdissolver erfolgen. Beide Mischvorrichtungen sind beheizbar und mit einer Vakuumanlage zur Schmelz-
- 20 massenentgasung verbunden.

- Auch hier werden die Komponenten A und/oder B in Schmelzkneter vorgelegt. Sobald diese Komponenten aufbereitet sind, werden die restlichen Feststoffe, gegebenenfalls vorgewärmt, zugesetzt. Zum Schluß werden die flüssigen
- 25 Zusätze homogen eingearbeitet. Danach wird die Schmelzmasse im Vakuum entgast. Anschließend kann die Schmelzmasse wie beim kontinuierlichen Prozeß weiter verarbeitet werden.

Das evtl. Granulieren im off-line-Betrieb erfolgt gegebenenfalls über die Herstellung von Strängen durch Kühlen und anschließendem Zerhacken der gekühlten Stränge.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist das Ausrüsten
5 von Substraten mit den erfindungsgemäßen, polymerisierbaren Schmelzmassen. Die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Schmelzmassen sind zum korrosionsbeständigen, abrasionsfesten und/oder zur Ausbildung eines Schutzfilmes mit Barriereeigenschaften von folgenden flächigen
10 Substraten und Formkörpern geeignet:

- a) Metalle, wie z.B. Stahlbleche aller Art, Weißbleche, Aluminiumbleche und -folien, Kupferbleche und -folien und dgl.
- 15 b) Cellulosematerialien, wie z.B. Papiere, Karton und Pappe aller Art, Holzspan- und Holzfaserplatten, Sperrholz, Holzbretter und dgl.
- 20 c) Kunststoffe, wie z.B. Folien und Platten aus Polyvinylalkohol, Polyethylen, Polypropylen, Polycarbonat, Polyvinylhalogenid, Polyester, Polyamid und deren Copolymere, sowie Faserverbundwerkstoffe aus Thermo- und Duroplasten
- 25 d) Anorganische Materialien: zement- und gipsgebundene Platten einschließlich Faserverbundplatten, Glas und dgl.

Diese Substrate sollen nur verdeutlichen, daß mit den erfindungsgemäßen, polymerisierbaren Schmelzmassen eine

Vielzahl von Materialien korrosionsbeständig, abrasionsfest und/oder mit einem Barrierschutzfilm ausgerüstet werden können, ohne auf sie beschränkt zu sein.

- In vielen Branchen der gewerblichen Wirtschaft und der
- 5 Industrie werden solche und andere Substrate verarbeitet und sind korrosionsbeständig, abrasionsfest und/oder mit einem Barrierschutzfilm auszurüsten. Dazu gehören u.a. die Packmittel- und Verpackungsindustrie, der Fahrzeug-, Flugzeug- und Schiffsbau, die Holzverarbeitende
- 10 Industrie und die Hersteller von Fassadenplatten.

- Besondere Einsatzgebiete für die additiv-, monomerfreien bzw. -armen, polymerisierbaren Schmelzmassen sind die Packmittel- und Verpackungsbereiche für Lebensmittel- und Pharmaerzeugnisse. Um für diese Anwendungsgebiete
- 15 zukünftig Pack- und Verpackungsmittel bereitstellen zu können, müssen diese nicht nur unter verschärften gesetzlichen Auflagen hergestellt werden können, sondern sie müssen auch in ihrem physiologischen und sensorischen Verhalten den erhöhten Anforderungen der Lebensmittel-
- 20 und Pharmagesetzgebung entsprechen. Um dieses Ziel zu erreichen, sind neue Beschichtungsmassen notwendig, die nach einer anderen Technologie hergestellt und verarbeitet werden. Dieses Ziel läßt sich mit den erfindungsgemäßen, Lösungsmittel-, additiv- und monomerfreien, polymerisierbaren Schmelzmassen auch für den Packmittel-
- 25 und Verpackungsbereich erreichen. Die dazu notwendige neue Applikationstechnologie ist somit ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

Dabei hat man zwischen Metall-, Kunststoff- und cellulosehaltigen Emballagensubstraten zu unterscheiden. Eine besondere Bedeutung kommt dabei den Metallemballagen zu, da sie besonders korrosionsanfällig gegenüber den Füllgütern und der Umwelt sein können, wenn die Substratoberflächen und eventuell Verbindungsflächen nicht ausreichend geschützt sind. Mit der Herstellung und Prüfung von Konservendosen sowie mit den damit verbundenen kritischen Parametern setzt sich H. Kolb "Herstellung und Prüfung von Konservendosen", Fleischwirtschaft 63 (9), 1983, S. 1373 - 1382, auseinander. Deshalb kann auf diese Literaturstelle verwiesen werden.

Für die Herstellung von Metalldosen werden u.a. Alu-, Stahl- und Weißbleche in Stärken von 0,15 bis 0,35 mm eingesetzt. Das Weißblech ist dabei vielfach mit einer korrosionsschützenden Reinzinnauflage versehen. Trotzdem müssen die Weißblechdosen überwiegend mit einem korrosionsfesten Lack beschichtet sein. Obwohl Aluminium gegenüber Weißblech einige positive Eigenschaften besitzt, ist zusätzlich eine Innen- und Außenlackierung notwendig, damit eine sog. "Lochfraßbildung" verhindert wird. Diese tritt u.a. bei Füllgütern mit niedrigem pH-Wert, z.B. Fischerzeugnisse, Softdrinks, auf.

Bei der Herstellung der Metalldosen ist zu unterscheiden zwischen:

- a) der dreiteiligen Dose, die aus Rumpf mit Seitennaht, dem Boden und dem Deckel und
- b) der nahtlosen, zweiteiligen Dose, die aus einem abgestreckten und/oder tiefgezogenen Körper und einem Deckel besteht.